



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Modelamiento de adsorción y desorción de compuestos orgánicos volátiles COV's sobre materiales microporosos para el tratamiento y recuperación de efluentes provenientes de procesos industriales**

**Diego Alejandro Camargo Trillos**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
FACULTAD DE MINAS, ESCUELA DE PROCESOS Y ENERGÍA  
MEDELLIN, COLOMBIA  
2011

# **Modelamiento de adsorción y desorción de compuestos orgánicos volátiles COV's sobre materiales microporosos para el tratamiento y recuperación de efluentes provenientes de procesos industriales.**

**DIEGO ALEJANDRO CAMARGO TRILLOS**

**Tesis de grado presentada como requisito para optar al título  
de:**

**Magister en Ingeniería Química**

**DIRECTOR:**

**Farid Chejne Janna**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
FACULTAD DE MINAS, ESCUELA DE PROCESOS Y ENERGÍA  
MEDELLIN, COLOMBIA  
2011**

## DEDICATORIA.

*A Lauren, Nicolle y mi madre Edith  
Han sido, son y serán mi inspiración*

*A mi padre, hermanos y familia  
que siempre me han brindado su amor y compañía.*

## **AGRADECIMIENTOS.**

Un agradecimiento muy especial al PhD Carlos Moreno Castilla y Francisco Carrasco Marin por haberme abierto las puertas de su grupo, el acompañamiento prestado y conocimiento compartido para el desarrollo y caracterización de aerogeles monolíticos de carbón, a todos los compañeros del Grupo de investigación en materiales de carbón de la Universidad de Granada, Paco, Jose, Agustin, Sergio, Zula, Pepe que me hicieron sentir como en casa durante mi estancia en España.

Un agradecimiento a los hoy ingenieros Andres Marulanda, Olmedo Caliz, John Coava y Ubaldo Tovar quienes aportaron su esfuerzo para apoyar la realización de esta tesis.

Un agradecimiento especial a Carlos Andrés Gómez, Jorge Montoya, Elizabeth, Jonathan, Jader y todos los compañeros de grupo Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas, que me han dado su amistad y compañía durante todo el proceso de desarrollo de este trabajo.

Infinitos agradecimientos a mi director Farid Chejne Janna. Este trabajo solo fue posible gracias al apoyo, confianza y amistad que deposito en mí.

## RESUMEN.

Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles o COV's, han despertado un gran interés en las autoridades ambientales alrededor del mundo por el gran impacto que estos presentan en la salud humana y la calidad del aire en las grandes ciudades. Los límites permisibles de estas emisiones industriales cada vez son más exigentes en Colombia, obligando a las industrias a implementar sistemas de control de emisiones.

Entre varias tecnologías de control para corrientes de COV en efluentes industriales, los avances en los procesos de adsorción son muy prometedores debido al amplio desarrollo y innovación de materiales porosos, permitiendo la implementación de sistemas integrados adsorción – oxidación, adsorción - condensación, aumentando los niveles de remoción y/o recuperación de estos compuestos. En este trabajo se desarrolló un modelo matemático de base fenomenológica que permite describir el comportamiento de sistemas de adsorción a concentraciones bajas y moderadas con base en ecuaciones diferenciales parciales para la energía y transferencia de masa, considerando modelos de de fuerzas de manejo lineal (LDF) y modelo de resistencia de barrera – difusión para representar la cinética de adsorción dentro de la partículas porosas.

Estos modelos fueron aplicadas en dos escalas de espacio diferente, representando los fenómenos de transporte en espacios disponible dentro del lecho y en los macroporos, mesoporos y microporos en la partícula, que permitió estudiar los procesos de adsorción y desorción de compuestos orgánicos volátiles sobre lechos fijos de materiales microporosos. El modelo desarrollado fue validado exitosamente, con datos experimentales obtenidos por metodología experimental de curva de ruptura (Breakthrough curve) sobre aerogeles de carbón, desarrollados a partir de Resorcinol – Formaldehído, por el método sol-gel, con secado con  $\text{CO}_2$  en condiciones supercríticas implementando como catalizadores  $\text{NaCO}_3$  y Acido p-Toluensulfónico, caracterizados con adsorción de gases y calorimetría inmersión, para la obtención de las características estructurales de microporosidad.

**Palabras clave:** Adsorción, aerogeles de carbón, Simulación, Modelado, transferencia de masa, Breakthrough.

## ABSTRACT

Emissions of volatile organic compounds VOC's have taken a relevant place on the world due impact they have on human health and air quality in large cities. In response to these events, the limits permissible of industrial emissions have been progressively restricted in Colombia, forcing to implement an effective emission control systems in the industries. Among several technologies used to do control of VOCs in industrial effluents, advances in adsorption processes are the most promising. This kind of technology has had extensive improvement due the development and innovation of new porous material, allowing the implementation of integrated systems like adsorption - oxidation, adsorption – condensation, that raise removal and recovery efficiency of these compounds.

In this paper a phenomenological-based mathematical model for describing the behavior of adsorption systems at low and moderate concentrations has been development. The model is based on partial differential equations of energy, mass and mass transfer balance, considering models of linear driving force (LDF) and barrier resistance – diffusion model to represent the kinetics in the porous particles. These equations were applied in two different space scale to produce two different models; one of them, is used to represent the transport phenomena inside fixed bed zone, the other one, for macroporous –mesoporous- microporous zone. These set of equations were integrated simultaneously in order to get a suitable results and to study the adsorption and desorption of volatile organic compounds on fixed beds of microporous materials.

The model developed was validated successful with base on data getting from experimental essays. These experimental essay were taken at National University Laboratory, by using a methodology development to get breakthrough curve on carbon aerogels. This material was developed from Resorcinol - Formaldehyde by using the sol-gel method, dried with CO<sub>2</sub> at supercritical conditions. We used NaCO<sub>3</sub> and p-toluensulfonic acid as catalysts material. The microporous structure was characterized with gas adsorption and immersion calorimetric.

**Keywords:** Adsorption, Carbon aerogel, Modelling, Simulation, Mass transfer

# Contenido

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....</b>	<b>X</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1. ASPECTOS TEÓRICOS. ....</b>	<b>5</b>
1.1 ADSORCIÓN EN MEDIOS POROSOS.....	5
1.2 CARBÓN ACTIVO AC Y FIBRAS DE CARBÓN ACTIVO AFC. ....	6
1.3 ZEOLITAS. ....	7
1.4 AEROGEL DE CARBÓN. ....	7
1.4.1 Aerogeles en base a resorcinol – formaldehído. ....	8
<b>2. MATERIALES MICROPOROSOS IMPLEMENTADOS. ....</b>	<b>11</b>
2.1 CARBÓN ACTIVO. ....	11
2.2 AEROGEL MONOLÍTICO DE CARBÓN.....	12
2.2.1 Preparación de los aerogeles monolíticos de carbón.....	13
2.2.2 Activación con CO <sub>2</sub> .....	14
2.3 CARACTERIZACIÓN DE AEROGEL MONOLÍTICO DE CARBÓN. ....	15
2.3.1 Caracterización de estructura microsuperficial de aerogeles monolíticos de carbón. ....	23
<b>3. MODELO DE ADSORCIÓN EN LECHO FIJO DE MATERIALES POROSOS. ....</b>	<b>30</b>
3.1 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO.....	30
3.2 DINÁMICAS DE TRANSPORTE.....	34
3.2.1 Modelo transporte en lechos fijos.....	34
3.3 MODELADO DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	37
3.3.1 Modelo Fuerzas lineales LDF. ....	38
3.3.2 Modelo de resistencia barrera/difusión (CBDR).....	40
<b>4. PRUEBAS EXPERIMENTALES. ....</b>	<b>43</b>
4.1 CURVA DE RUPTURA (BREAKTHROUGH CURVE) .....	43
4.2 ESQUEMA EXPERIMENTAL.....	46
4.2.1 Adsorción de COV's sobre materiales microporosos.....	47
<b>5. SOLUCIÓN NUMÉRICA Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE TRANSPORTE.....</b>	<b>53</b>
5.1 SOLUCIÓN NUMÉRICA.....	53
5.1.1 Discretización lecho. ....	53
5.1.2 Discretización de modelo intraparticular.....	55
5.2 COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA MATERIALES POROSOS. ....	57
5.2.1 Coeficiente de transferencia masa modelo LDF. ....	58

Modelamiento de la Adsorción y Desorción de Compuestos Orgánicos Volátiles COV's sobre materiales microporos para el tratamiento y recuperación de efluentes provenientes de procesos industriales.

5.2.2	<i>Coeficiente de transferencia de masa Modelo de resistencia de barrera/difusión.....</i>	<i>58</i>
5.3	ESTIMACIÓN DE COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE DE PELÍCULA EXTERNA.....	58
5.4	COEFICIENTE DIFUSIÓN MOLECULAR. ....	60
5.5	EQUILIBRIO TERMODINÁMICO.....	63
<b>6</b>	<b>SIMULACIÓN DE PROCESO DE ADSORCIÓN. ....</b>	<b>66</b>
6.1	MODELO CINÉTICA DE ADSORCIÓN LDF. ....	66
6.2	MODELO RESISTENCIA DE BARRERA Y DIFUSIÓN.....	70
6.3	DESORCIÓN DE LECHOS FIJOS UTILIZANDO ENERGÍA SOLAR.....	80
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES. ....</b>	<b>86</b>
<b>ANEXO A.</b>	<b>.....</b>	<b>88</b>
<b>REFERENCIAS.</b>	<b>.....</b>	<b>I</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Isoterma de adsorción - desorción $N_2$ (-196 °C) CA Norit CNR 115.....	12
Figura 2-2 Imágenes TEM de clúster de muestra B. ....	15
Figura 2-3 Imágenes TEM de clúster de muestra A. ....	16
Figura 2-4 Isoterma de adsorción de $N_2$ (-196 °C) muestra A, (♦) A, (□)A7, (▲)A12. .....	17
<b>Figura 2-5</b> Isoterma de adsorción de $N_2$ (-196 °C) muestra B, (♦) B, (□)B7, (▲)B12. ....	17
Figura 2-6 Isoterma adsorción - desorción de $N_2$ (-176 °C), (♦) B, (▲)A. ....	18
Figura 2-7 Distribución BJH muestra B. ....	22
Figura 2-8 Distribución BJH muestra A. ....	23
Figura 2-9 Curva característica muestra (●) B, (Δ) B7, (■)B12. ....	25
Figura 2-10 Curva característica muestra (●) A, (Δ) A7, (■) A12. ....	26
Figura 2-11 Ajuste de parámetros a distribución de energía (♦) B, (▲) A, (···) B-AJ, (- - ) A-AJ. ....	27
Figura 2-12 Distribución de energía en microporos muestra (●) A, (Δ) A7, (■) A12. .....	28
Figura 2-13 Distribución de energía en microporos muestra (●) B, (Δ) B7, (■) B12. .....	28
Figura 3-1 Esquema representación de lecho fijo de partículas porosas.....	34
Figura 3-2 Esquema de transporte a través de partícula modelo CBDR .....	41
Figura 4-1 Esquema de curva de ruptura. ....	44
Figura 4-2 Montaje experimental de para estudio de curva de ruptura. ....	47
Figura 4-3 Curva de ruptura hexano sobre aerogeles muestra A (▲), A12 (◇).....	49
Figura 4-4 Curva de ruptura hexano sobre aerogeles muestra B (●) B12(□).....	50
Figura 4-5 Curva de ruptura de hexano (□) B12, (*) Norit CNR 115 .....	51
Figura 5-1 Esquema de discretización nodos en lecho.....	54
Figura 5-2 Esquema de discretización partícula porosa. ....	56
Figura 5-3 Comparación de capacidad de adsorción de aerogeles de carbón (♦) A , (■) A12, (▲) B, (●) B12.....	64
Figura 6-1 Simulación de adsorción modelos LDF para muestra A. (▲) A experimental, (— —) Simulación A, (◇) A12 experimental, (——) Simulación A12. .....	67

Figura 6-2. Simulación de adsorción en aerogeles de carbón muestras B.(●) B experimental, (— —) simulación B, (□) B12 experimental, (—) Simulación B12.....	68
Figura 6-3 Distribución de la desviación estándar de resultados simulados muestra A12.....	70
Figura 6-4 Distribución de la desviación estándar de resultados simulados muestra B .....	70
Figura 6-5 Simulación curva de ruptura con modelo Barrera/Difusion muestra A, (— —) Ec. 3.18, (—) Ec. 6.1.....	72
Figura 6-6 Concentración hexano intraparticular, (+) 100 seg, (X) 500 seg, (—) 1000 seg . .....	73
Figura 6-7 Carga de hexano en intraparticular , (+) 100 seg, (X) 500 seg, (—) 1000 seg . .....	74
Figura 6-8 Temperatura intraparticular debido a adsorción, (+) 100 seg.....	74
Figura 6-9 Curva de ruptura simulada con modelo resistencia de barrera difusión muestra A12,(◇) Experimental, (—) Simulación. ....	75
Figura 6-10 Curva ruptura simulada con modelo resistencia de barrera difusión muestra B, (●) Experimental, (— —) Simulación. ....	75
Figura 6-11 Curva de ruptura simulada con modelo resistencia de barrera difusión muestra B12, (□) Experimental, (—) Simulación.....	76
Figura 6-12 Distribución de la desviación estándar de resultados simulados muestra A12 .....	77
Figura 6-13 Distribución de la desviación estándar de resultados simulados muestra B12 .....	78
Figura 6-14 Efecto de resistencia de transporte en partícula, (····) Con efecto de resistencia en mesoporos, (---) Sin resistencia en mesoporos, (□) datos experimentales.....	79
Figura 6-15 Efecto de resistencia de transporte con radio de partícula (····)R <sub>p</sub> 0.239 mm, (—)R <sub>p</sub> 0.216 mm ,(---) R <sub>p</sub> 0.194 mm, (×)R <sub>p</sub> 0.172 mm.....	79
Figura 6-16 Efecto de coeficiente transferencia microporos K <sub>d</sub> , (×) 0.5, (—) 0.0214, (---) 0.005. ....	80
Figura 6-17 Simulación de desorción de lecho fijo de carbón con energía solar 500 W/m <sup>2</sup> , (— —) q, (—) T. ....	83
Figura 6-18 Simulación de desorción de lecho fijo de carbón con energía solar 458 W/m <sup>2</sup> , (— —) q, (—) T. ....	84
Figura 6-19 Ciclo Clapeyron proceso de desorción.....	85

# LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1 Características superficiales de CA Norit CNR 115.....	12
Tabla 2-3 Relaciones molares de preparación de aerogeles monolíticos de carbón .....	13
Tabla 2-4 reactivos utilizados en preparación de aerogeles monolíticos de carbón	13
Tabla 2-5 Características geométricas de monolitos de carbón desarrollados.....	14
Tabla 2-6 Muestras activas con CO <sub>2</sub> 840 ° C. ....	14
Tabla 2-7 Características superficiales de aerogeles monolíticos de carbón. ....	19
Tabla 2-8 Diámetro de poro medio en muestra B por medio de método BJH.....	21
Tabla 2-9 Diámetro de poro medio en muestra A por medio de método BJH.....	23
Tabla 2-10 Parámetros de distribución de energía ajustados.....	26
Tabla 2-11 Parámetros característicos distribución de microporos.....	29
Tabla 4-1 Condiciones experimentales de curvas de ruptura hexano sobre aerogeles de carbón.....	48
Tabla 4-2 Características de adsorción de materiales microporosos. ....	51
Tabla 5-1 Coeficientes de difusión estimados por teoría cinética. ....	61
Tabla 5-2 Parámetros de transporte estimados para los aerogeles de carbón. ....	62
Tabla 5-3 Propiedades de aerogeles de carbón estructurales. ....	63
Tabla 5-4 Constantes de equilibrio. ....	64
Tabla 5-5 Caracterización de área específica respecto a hexano.....	64
Tabla 6-1 Características de adsorción de hexano sobre aerogeles de adsorción.....	69
Tabla 6-2 Desviación estándar y error entre resultados experimentales y simulados por modelo LDF. ....	69
Tabla 6-3 Parámetros característicos de adsorción obtenidos con simulación del modelo resistencia de barrera y difusión para la muestra A. ....	72
Tabla 6-4 Parámetros característicos de adsorción obtenidos por simulación modelo de resistencia y difusión en aerogeles de carbón.....	76
Tabla 6-5 Desviación estándar y error entre resultados experimentales y simulados por modelo CBRD.....	76
Tabla 6-6 Constantes de modelo dubinin – astakhov.....	82

## Lista de Símbolos y Abreviaturas.

Símbolo	Término	Unidad	Definición
$a_s$	Area específica de transferencia	$\text{cm}^2$	
$A$	Potencial de adsorción o trabajo diferencial molar		$\frac{RT}{\ln(P_0/P)}$
$A$	Area transversal	$\text{cm}^2$	
$C_i$	Concentración del component i	$\text{mmol}/\text{cm}^3$	
$C_p$	Capacidad calorífica	$\text{J}/\text{g}$	
$D$	Coefficiente de dispersion	$\text{cm}^2/\text{s}$	
$D_{ep}$	Difusividad efectiva en particula	$\text{cm}^2/\text{s}$	
$d$	Diametro de poro	$\text{nm}$	
$d_p$	Diametro de particula	$\text{mm}$	
$d_f$	Dimensión fractal		
$\Delta H_{ads}$	Entalpia de adsorción	$\text{J}/\text{mmol}$	
$E_0$	Energía de adsorción en microporo	$\text{KJ}/\text{mol}$	
$F(z)$	Función de distribución energía	$\text{KJ}/\text{mol}$	
$F_{BJH}(r)$	Funcion de distribución de tamaño poro		
$h$	Coefficiente convectivo	$\text{W}/\text{cm}^2$	
$I$	Radiación solar	$\text{W}/\text{m}^2$	
$H_{ZTM}$	Altura de zona de transferencia de masa	$\text{cm}$	
$K$	Coefficiente de conductividad térmica	$\text{J}-\text{m}/\text{K}$	
$k_b$	Constante de Boltzmann	$\text{J}/\text{K}$	
$k_p$	Coefficiente de transferencia de masa LDF	$\text{s}^{-1}$	
$k_f$	Coefficiente externo de transferencia de masa	$\text{cm}/\text{s}$	
$k_d$	Coefficiente global de transferencia en microporos	$\text{s}^{-1}$	
$M_{ads}$	Masa material de adsorción	$\text{g}$	
$m$	Peso molecular	$\text{uma}$	
$n_m$	Moles adsorbidas	$\text{Mol}/\text{g}$	
$n_{DA}$	Parametro método DA		
$L_0$	Amplitud de microporo	$\text{Nm}$	
$P$	Presion adsoluta	$\text{bar}$	
$P/P_0$	Presion relativa de gases		
$q_*$	Carga adsorbida	$\text{mmol}/\text{g}$	
$q$	Carga adsorbida en equilibrio	$\text{mmol}/\text{g}$	
$Q$	Caudal	$\text{cm}^3/\text{s}$	
$r$	Radio de particula	$\text{cm}$	
$R$	Constante universal de gases		
$R_p$	Radio de particula		
$S_{BET}$	Area superficial específica método BET	$\text{m}^2/\text{g}$	
$S_{imm}$	Area superficial específica por inmersión	$\text{m}^2/\text{g}$	
$T$	Temperatura	$\text{K}$	
$t$	Tiempo	$\text{s}$	
$U_L$	Coefficiente global de transferencia de calor	$\text{W}/\text{m}^2\text{-K}$	

Símbolo	Término	Unidad	Definición
$v$	Velocidad intersticial	cm/s	
$W_0$	Volumen total adsorbido en condiciones estandar.	cm <sup>3</sup> /g	
$x$	Amplitud media de poro	Nm	
$x$	Longitud en dirección axial	cm	
$z$	Inverso energía adsorción	mol/KJ	

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad	Definición
$\alpha$	Adsorción del adsorbente		
$\theta$	Capacidad de adsorción		
$\beta$	Coefficiente afinidad modelo DA		
$\varepsilon$	Porosidad		
$\varepsilon_L$	Porosidad de lecho		
$\rho$	densidad	cm <sup>3</sup> /g	
$\phi$	Capacidad fraccional		
$\delta$	Espesor de capa limite	cm	
$\Delta$	delta		
$\pi$	Constante pi		
$\tau$	Transmitancia		
$\mu$	Viscosidad dinamica	g/cm s	

### Subíndices

Subíndice	Término
BEN	Benceno
BJH	Barret, Joyner and Halenda
CO <sub>2</sub>	Dioxido de carbono
g	Fase gaseosa
inm	Inmersión
L	Lecho
N <sub>2</sub>	Nitrogeno
DA	Dubinin-Radushkevich
DR	Dubinin-Radushkevich
max	Maximo
min	Minimo
meso	Mesoporo
micro	Microporo
g	Fase gaseosa
p	Particula
Rup	Ruptura
Sat	Saturado



## Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles o COV's, han despertado un gran interés en las autoridades ambientales alrededor del mundo por el gran impacto que estos presentan en la salud humana y la calidad del aire en las grandes ciudades. Los COVs son considerados uno de los contaminantes más peligrosos para la salud humana, estos pueden causar una serie de síntomas tal como dolor de cabeza, náusea, síntomas gripales, faringitis, enfisema, cáncer de pulmón y incluso la muerte[1]. Además juegan un papel clave en la formación de ozono a nivel troposférico (nivel bajo de la atmósfera) y otros oxidantes atmosféricos, los cuales producen el smog fotoquímico, problema de las grandes ciudades[2].

Países como Estados Unidos, Países de la unión europea y Chile en Latinoamérica, han sido los gestores iniciales de legislaciones para el control de emisiones industriales de COV desde años anteriores. En Colombia en el año 2008 se aprobó la resolución 909 del ministerio del medio ambiente en la cual se reglamento las normas y estándares de emisiones admisibles de contaminantes a la atmósfera por fuentes en el territorio nacional; en esta los compuestos orgánicos volátiles deben ser evaluados, y a su vez son considerados dentro de la medida de hidrocarburos totales, para el cual nivel máximo permisible en fuentes fijas debe ser de 50 mg/m<sup>3</sup> en cualquier caudal[3].

Los Compuestos orgánicos volátiles (COVs) son definidos por la legislación Colombiana como todo compuesto orgánico que tenga a 293.15 K una presión de vapor mayor o igual de 0.01 kPa, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso[3]. Existen distintos procesos para el tratamiento de efluentes con estos compuestos, como son la oxidación térmica o catalítica, absorción, condensación y adsorción en medios porosos. La selección del sistema de control necesario para el tratamiento de estas emisiones gaseosas depende del contaminante a ser removido, la eficiencia de remoción requerida, características del contaminante, el flujo del efluente, características de las instalaciones[4].

*La oxidación térmica o catalítica* -Tiene como objetivo la descomposición de COV o mezclas de los mismos a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , especies relativamente inocuas en el ambiente, convirtiéndolo en un método atractivo para la disposición final de los compuestos[5], estos sistemas poseen eficiencias de remoción de 95-99% para concentraciones  $> 1\text{mg/l}$ , y menores de 95% para concentraciones menores[4, 5]. Mientras la oxidación térmica o catalítica puede ser considerada como un camino efectivo para la completa destrucción de COV, esta no es económicamente viable para bajas concentraciones[6], puesto que la concentración mínima necesaria para obtener una flama adiabática a  $200^\circ\text{C}$  son estimadas alrededor  $2600\text{ ppmv}$ [7], haciéndose necesario la utilización de combustible para el proceso. Oxidación catalítica.

*La condensación* -Es una técnica de separación en la cual uno ó más de los componentes volátiles de una mezcla de vapor son separados de los vapores restantes por medio de la saturación, seguida por un cambio de fase. El cambio de fase de gas a líquido puede ser obtenido en dos maneras: (a) la presión del sistema puede aumentarse a una temperatura dada, ó (b) la temperatura puede ser disminuida a presión constante[8]. La eficiencia de estos sistemas están alrededor de 80%, solo son alcanzados para concentraciones  $> 3000\text{ ppmv}$ , esta también es dependiente de las características del efluente que permitan la recuperación de COV's[4].

*Absorción* - Es una operación en la cual uno o más componentes de una mezcla gaseosa son transferidos en forma selectiva a un líquido no volátil. Es una técnica factible de la recuperación para los solventes que son fácilmente solubles en agua o un compuesto orgánico con un punto ebullición alto[8]. La eficiencia de remoción de estos procesos se encuentra alrededor de 90% para concentraciones  $> 1000\text{ ppmv}$ . Para concentraciones menores, la adsorción no puede lograr altas eficiencias haciéndose no recomendable para el control de las emisiones[4].

*Adsorción* - Se emplea para remover COV's de corrientes de gas con baja o media concentración. En este proceso las moléculas de gas que pasan a través de un lecho de partículas sólidas son selectivamente retenidas por fuerzas de atracción, las cuales son más débiles y menos específicas que las de las uniones químicas, considerándose un proceso de adsorción física[8], Lográndose eficiencias  $> 95\%$  en concentraciones bajas y medias[4]. Estos sistemas permiten la remoción casi de cualquier efluente orgánico, Sin embargo este tipo de proceso presenta una



desventaja muy marcada, debido a que no constituye un método de disposición final como si lo es la oxidación, pero permiten la integración con otros sistemas. La recuperación por medio de estos sistemas es lograda gracias a que el adsorbente puede ser regenerado propiciando la desorción de COV, siendo posible llevarlo a concentración conveniente para su oxidación o condensación[7].

Generalmente, sólo los sistemas de incineración catalítica y absorción son capaces de lograr eficiencias de remoción superiores al 99% de manera constante[5]. La principal ventaja de los procesos de adsorción frente a los procesos de oxidación reside en su efectividad para eliminar los COVs en un amplio rango de concentraciones. A bajas concentraciones (<1%) los procesos de adsorción presentan una importante ventaja frente a la oxidación, que es solo económicamente viable para corrientes con altas concentraciones de COVs[6].

Entre varias tecnologías de control para corrientes de COV, los avances en los procesos de adsorción son los más prometedores. Estos avances están compuestos por el desarrollo modular de unidad de adsorción seguida por unidades de incinerador catalítico y/o condensación para la recuperación de solventes valiosos o su eliminación[6] y el desarrollo de nuevos materiales con características estructurales específicas en necesidades particulares.

En este trabajo se realizó una evaluación detallada del comportamiento de adsorción mediante el desarrollo de un modelo matemático, el cual fue validado a partir de datos experimentales, para adsorción de COV's en corrientes gaseosas. El trabajo de investigación se apoyó en el trabajo dirigido de grado "Caracterización de compuestos orgánicos volátiles COV's por cromatografía de alta velocidad"[9] en donde se implementó un método de análisis de COV's de muestras gaseosas utilizando cromatografía de gases a partir de estándares propios, obtenidos por mezcla de corrientes gaseosas de gas inerte y saturadas de COV's. La experiencia adquirida sirvió como base para el desarrollo de montaje experimental posteriores en los que se requiere un seguimiento de las concentración de estos compuestos en los procesos de adsorción.

También, se desarrolló un modelo matemático de base fenomenológica que permite describir el comportamiento de sistemas de adsorción a concentraciones bajas y moderadas con base en a ecuaciones diferenciales parciales de energía, masa, transferencia de masa y equilibrio, considerando modelos de de fuerzas de manejo

lineal (LDF) y modelo de resistencia de barrera – difusión para representar la cinética de adsorción dentro de la partículas porosas. El modelo desarrollado fue validado exitosamente, con datos experimentales obtenidos por metodología experimental de curva de ruptura (Breakthrough curve) sobre aerogeles de carbón, desarrollados a partir de Resorcinol – Formaldehído, por el método sol-gel, con secado con CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas implementando como catalizadores NaCO<sub>3</sub> y Acido p-Toluensulfónico, caracterizados con adsorción de gases y calorimetría inmersión, para la obtención de las características estructurales de microporosidad.

# 1. Aspectos teóricos.

En este capítulo se presenta una breve descripción del proceso de adsorción en materiales porosos junto a las características estructurales y morfológicas de los principales materiales estudiados para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles en bajas concentraciones como son carbón activo, fibras de carbón activo, zeolitas y aerogeles de carbón.

## 1.1 Adsorción en medios porosos.

La capacidad de adsorción de los medios porosos, depende fuertemente de su estructura superficial interna[10], en donde se presentan interacciones entre los compuestos orgánicos volátiles y las paredes del medio. Esta estructura se encuentra conformada por una distribución de poros de distintos tamaños, que son quienes entregan las características únicas a cada material, las cuales se clasifican como macroporos con diámetros de poros superiores a 50 nm, mesoporos entre 2 – 50 nm y microporosa para aquellas superficies internas con poros de diámetros inferiores a 2nm[11].

En las regiones microporosas se presentan interacciones de fuerzas atractivas o repulsivas en las paredes de poro, responsables de la adsorción de los gases a bajas concentraciones[12]; mientras que en las mesoporosas, se presentan fenómenos de condensación capilar[10]. Por tanto, las características estructurales de la superficie en los materiales porosos se convierten en el factor más importante para los procesos de adsorción, los cuales pueden mejorarse por medio de la activación de los medios por procesos física y química[10]. Los medios porosos implementados en la literatura para el desarrollo de sistemas de remoción de COV's de efluentes gaseosos incluyen el carbón activo AC, fibras de carbón activo AFC, zeolitas y aerogeles de carbón los cuales han sido evaluados en investigaciones recientes.

## **1.2 Carbón activo AC y fibras de carbón activo AFC.**

Los carbones activos son generalmente usados en varios procesos de adsorción por que estos tienen altas capacidades de adsorción y son muy económicos, sin embargo su regeneración es muy delicada, puesto poseen una inestabilidad térmica y química, causando significativos problemas de seguridad en la regeneración[6]. Una desventaja adicional usando lechos empacados granulares de carbón activado, es que los métodos de activación producen una distribución de tamaño de poro amplia, con rangos de tamaño desde microporo hasta mesoporo, disminuyéndose la proporción de regiones microporosas que son las requeridas para la adsorción de COV's a bajas concentraciones[13].

Las fibras de carbón activo ACF son nuevos adsorbente fibroso, el cual es preparado por carbonización y activación de fibras orgánica. Debido a su distribución uniforme de tamaño de poro en el nivel de microporo y a la gran superficie específica, estos tienen alta capacidad de adsorción y altas velocidades de transferencia de masa, tanto para la adsorción como desorción[1]. Las fibras de carbón AFC's, los cuales exhiben altas capacidades de adsorción y tiene cinéticas adsorción más rápidas que los sistemas con carbón activo granular (GAC)[12]. La presencia de humedad en las corrientes gaseosas disminuye la capacidades de adsorción tanto de las fibras como carbón activo granular, puesto que los sitios activos pueden ser ocupados por moléculas de aguas en condiciones de alta humedad[12].

La capacidad de adsorción de los AFC es también afectada por las propiedades de los COV's, tal como su presión de vapor, polaridad de molécula, tamaño de molécula, punto de ebullición y peso molecular. COV's con valores de presiones de vapor y polaridad molecular más altos, son fácilmente capturados con respecto a otros que poseen menor valor de dichas propiedades; caso contrario con influencia del tamaño molecular, el cual se ha detectado que moléculas de menor tamaño son las que hacen que la capacidad de adsorción mejores en superficies porosas[1].

### 1.3 Zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos con cavidades de dimensiones moleculares de 3 a 10 angstrom. Contienen iones grandes y moléculas de agua con libertad de movimiento, para así poder permitir el intercambio iónico[14]. Aunque los AC son mas económicos, la zeolita presentan algunas ventajas, como que esta no son inflamables, son térmicamente estable y hidrofóbicas, por consiguiente, las zeolitas son preferidas para el tratamiento de gases contaminantes, que contienen grandes cantidades de agua y para los procesos con repetidas regeneraciones del adsorbente por calentamiento[6, 7].

Las zeolitas generalmente requieren menores temperaturas de desorción que el carbón activado. Las zeolitas hidrofóbicas muestran su pico de desorción en una menor temperatura por debajo de 100°C, lo cual podría deberse a su gran abertura de poro y la existencia de jaulas en su estructura de poros[6]. Una desventaja de estos medios es que la resistencia a la transferencia de masa de las zeolitas es mucho mayor que las presentadas en el carbón activo[15].

### 1.4 Aerogeles de carbón.

Los aerogeles de carbón son adsorbente con considerable potencial, ya que sus características de textura pueden adaptarse por control de la concentración, proporción, naturaleza de reactante, catalizador en la recta origen y en todos los pasos de preparación[16]. El término aerogel a sido usado para designar a los geles secados bajo condiciones supercríticas[17]. La textura porosa de los aerogeles de carbón consiste en una red de interconexiones de partículas primarias formando un coral en estructuras de tres dimensiones. Los microporos son localizados dentro de estas partículas primarias y desarrolladas principalmente durante la carbonización, mientras los meso y macro-poros corresponden los espacios entre las partículas primarias[16].

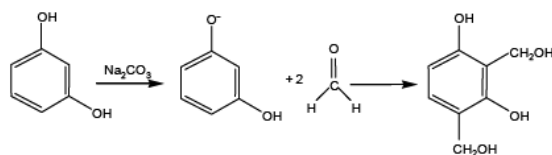
Los estudios más extensos de estos materiales son orientados en aerogeles de resorcinol -formaldehído (RF) y melamina-formaldehído (MF)[17]. En general estos materiales tiene una porosidad continua, tamaño ultrafino de celda/poro (<50 nm), alta área superficial (400 - 1000 m<sup>2</sup>/g) y una sólida matriz compuesta por partículas de coloides interconectados entre si o cadenas poliméricas con diámetros

característicos de 10 nm. Esta ultraestructura y bajo número atómico (Z) de composición son responsables de propiedades ópticas, térmicas, eléctricas y acústicas únicas de aerogeles orgánicos[18].

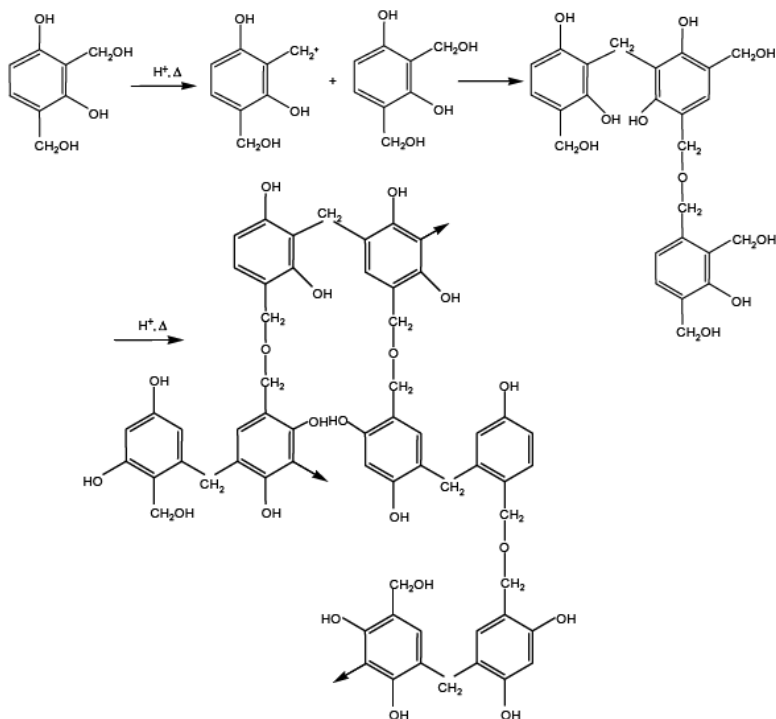
#### **1.4.1 Aerogeles en base a resorcinol – formaldehído.**

En la polimerización, el resorcinol es un monómero tri-funcional capaz de adicionar formaldehído en las posiciones 2, 4 y 6 del anillo (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). La sustitución en los anillos de condensados de resorcinol da formación a clúster de tamaño nanométricos en la solución. El tamaño de los clúster es regulado por la concentración del catalizador en la mezcla RF. Eventualmente los clúster se entrecruzan entre sus grupos superficiales ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) para formar el gel. Los geles y aerogeles RF son de un color rojo oscuro como resultado de la oxidación de los productos formados durante la polimerización. Proceso de reacción descrito. El tamaño y número de clúster de RF generado durante la polimerización son controlados por la relación R/C en la formulación[18].

## 1. Reacción de adición



## 2. Reacción de condensación



**Figura 1-1** Reacciones de polimerización Resorcinol –formaldehído tomado de Fairen-Jimenez et al.[2]

Las reacciones principales entre el resorcinol y formaldehído son las de adición para formar grupos hidroximetil, y la condensación posterior de estos grupos para formar grupos metilenos y puentes metil-eter[19]. El catalizador básico es importante para formación inicial de los aniones de resorcinol en la reacción de adición, importante para la reacción de condensación. El catalizador ácido favorece la reacción de condensación para la formación de los clúster. la baja cantidad de agua en la formulación produce aerogeles monolíticos de carbón con altas densidades y estrecha porosidad, por que los meso y macroporos son formados en el espacio ocupado por el solvente en el gel[20].

Maldonado et al Estudió la adsorción de tolueno sobre este medio encontrando el cantidad adsorbida de tolueno a 25 °C, fue completamente recuperado por calentamiento de los aerogeles de carbón a 400 C en flujo de N<sub>2</sub>. La adsorción bajo condiciones dinámicas a 100 °C también fue completamente reversible después de realizar tres ciclos consecutivos de adsorción-desorción. Los aerogeles de carbón constituyen tecnología de punta para el control de emisiones de COV's de efluentes gaseosos.



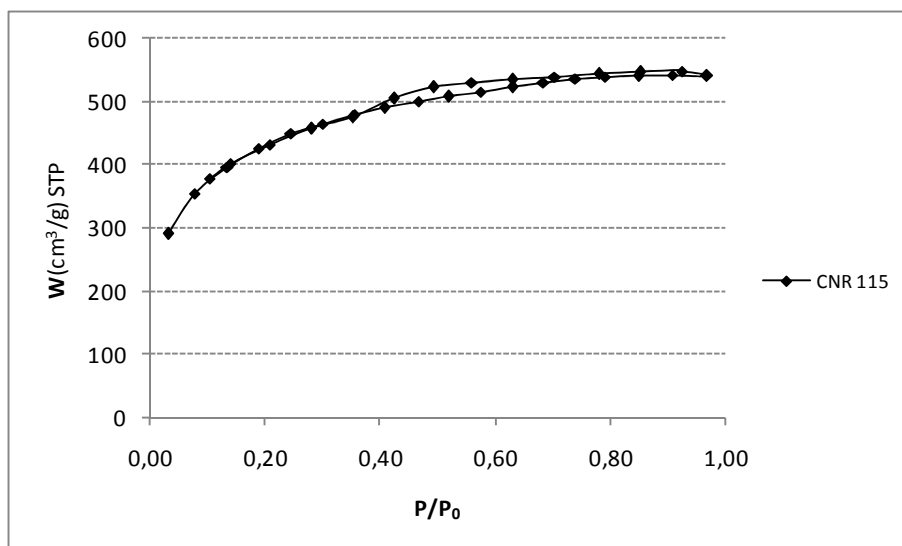
## **2. MATERIALES MICROPOROSOS IMPLEMENTADOS.**

Para el estudio de adsorción de compuestos orgánicos volátiles COV's en lechos fijos de materiales microporosos, se implementaron lechos de carbón activo, material más común en sistemas de control y aerogeles de carbón que constituyen material novedoso sintetizados a partir de resorcinol – formaldehído. A continuación se presenta una descripción y caracterización de los materiales implementados en el montaje experimental.

### **2.1 Carbón activo.**

Para el estudio de proceso de adsorción de compuestos orgánicos volátiles se implemento un carbón activo comercial CNR 115 de la compañía Norit, carbón activo de origen vegetal, peletizado activado químicamente con ácido fosfórico. Una distribución de tamaño de partícula de 2 mm, desarrollado para uso en canister y lechos de carbón con bajas caídas de presión. Este producto posee una alta capacidad de adsorción para hidrocarburos y una baja retención de los mismos en proceso de desorción.

La caracterización del carbón activo se realizó por adsorción de gases con Nitrógeno a  $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un Autosorb Nova 3200. En la Figura 2-1 se presenta la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  ( $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) obtenido una isoterma tipo I, correspondiente, según la clasificación de la IUPAC, a una adsorción en monocapa en la superficie del carbón típica de los materiales microporosos. Esta aseveración es ratificada al evaluar la isoterma completa presentada en la Figura 2-1 con adsorción – desorción de  $\text{N}_2$  ( $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), no presenta ningún proceso de histéresis en la muestra, el proceso de adsorción del  $\text{N}_2$  se da principalmente en los microporos de la muestra.



**Figura 2-1** Isotherma de adsorción - desorción N<sub>2</sub> (-196 °C) CA Norit CNR 115.

El área superficial específica del carbón activo es calculado utilizando el modelo BET ajustando los datos de la isoterma de N<sub>2</sub> (-197 °C), los resultados se presentan en la Tabla 2-1 encontrando un área específica del carbón activo CNR 115 de 1587 m<sup>2</sup>/g, siendo un material de muy alta área superficial.

**Tabla 2-1** Características superficiales de CA Norit CNR 115.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	n <sub>m</sub> (mol/g)
CNR 115	1587	0.564	0.016

## 2.2 Aerogeles monolíticos de carbón.

Estos novedosos materiales de carbón son obtenidos por carbonización de aerogeles orgánicos, los cuales son preparados con mezclas resorcinol-formaldehído por el proceso de sol-gel. Una vez obtenido, el aerogel de carbón puede ser activado para el desarrollo de su porosidad, tal que este puede prepararse con grandes áreas superficiales y un buen desarrollo de porosidad[16]. El presente capítulo está dirigido a la obtención de aerogeles monolíticos de carbón por medio de la técnica sol-gel utilizando catalizadores ácidos y básicos y su caracterización superficial -estructural adecuadas para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles COV's en bajas concentraciones.

## 2.2.1 Preparación de los aerogeles monolíticos de carbón.

La preparación de los aerogeles monolíticos de carbón se realizó en los laboratorios del grupo de investigación en materiales de carbón del departamento de química inorgánica de la Universidad de Granada España, por mezcla de resorcinol-formaldehído RF, implementando catalizadores ácidos muestra A y básicos muestra B según el método descrito por Fairen- Jimenez et al[19]. La relación R/F fue de 0.5 añadiendo como catalizador ácido el ácido p-Toluensulfónico en relación de Resorcinol/ catalizador (R/C) de 8000 esto por la rápida reacción de polimerización que se da con este catalizador; y el Carbonato de sodio como catalizador básico con una (R/C) DE 800 como se presenta en la Tabla 2-2 y Tabla 2-3. Como solvente se utilizo agua destilada en una relación de R/A = 0.08 para ambos catalizadores, proporcionando una mayor densidad de los reactantes en las mezclas.

**Tabla 2-2** Relaciones molares de preparación de aerogeles monolíticos de carbón

Muestra	R/F	R/C	R/A
<b>A</b>	0.5	8000	0.08
<b>B</b>	0.5	800	0.08

**Tabla 2-3** reactivos utilizados en preparación de aerogeles monolíticos de carbón

Muestra	Resorcinol (moles)	Formaldehído (moles)	Catalizador	Catalizador (moles)	Agua (ml)
<b>A</b>	0,112	0,224	<b>APTS</b>	0,000014	25,2
<b>B</b>	0,112	0,224	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,00014	25,2

Las mezclas son agitadas hasta lograr una mezcla homogénea que constituye el Sol este es vertido en moldes cilíndricos de vidrio para la formación de monolitos y son sellados para su posterior tratamiento de gelificación; este fue realizado a temperatura ambiente (25°C) durante un día, seguido de un primer tratamiento térmico a 50°C durante un día y un segundo tratamiento a 80° C durante 5 días, tratamientos requeridos para la formación del gel. Al finalizar el proceso de gelificación los gel son cortados en pelets cilíndricos de 5 mm de longitud, las dimensiones de los geles son presentados en la Tabla 2-4. y sometidos a intercambio de solvente con acetona durante 3 días, remplazando todo el agua que ocupa el espacio entre los geles por acetona para permitir su posterior intercambio con CO<sub>2</sub> líquido, para la realización del secado supercrítico. (Pc = 7.38MPa y Tc = 31 ° C)

El primer paso de secado supercrítico es el intercambio de CO<sub>2</sub> líquido por acetona, donde se inyecta el dióxido de carbono con una presión de 10 MPa (100 Bar ) en un

reactor donde se encuentra la muestra, este proceso se realiza temperatura ambiente (25°C) durante un tiempo de contacto de 2 horas. Se establece un flujo continuo de CO<sub>2</sub> durante 2 horas, manteniendo el reactor a presión constante de 10 MPa con una rambla de temperatura entre 31 – 41 °C, generando el cambio de fase del CO<sub>2</sub> de liquido compresible a fluido supercrítico. De esta manera se realiza el secado de los geles, disminuyendo el colapso de la porosidad y estructura inicial lograda.

**Tabla 2-4** Características geométricas de monolitos de carbón desarrollados.

Muestra	Gelificación		Carbonización	
	Diámetro (cm)	Longitud (cm)	Diámetro (cm)	Longitud (cm)
<b>A</b>	0,441	0,5	0,334	0,45
<b>B</b>	0,46	0,5	0,344	0,46

Los aerogeles orgánicos son sometidos a un proceso de pirólisis o carbonización en un horno tubular en atmósfera de N<sub>2</sub>. Se empleo un flujo de 300 cm<sup>3</sup>/min y una velocidad de calentamiento de 1.5 °C/min para ascender a una temperatura de 900 °C, manteniendo la temperatura durante cinco horas. La carbonización genera la disminución del tamaño de los pellets, obteniéndose aerogeles monolíticos de carbón, las dimensiones obtenidas de los pellets son presentadas en la Tabla 2-4.

### 2.2.2 Activación con CO<sub>2</sub>

Las muestras originales de aerogeles monolíticos de carbón, son activadas con CO<sub>2</sub> en un horno tubular con un flujo de 300 cm<sup>3</sup>/min con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta lograr una temperatura de 840 °C, manteniendo esta temperatura durante tiempos variables para la obtención de diferentes grados de activación, definidos en base al peso perdido de las muestras, la Tabla 2-5 presenta los grados de activación logrados de las muestras originales y asignación de nombres.

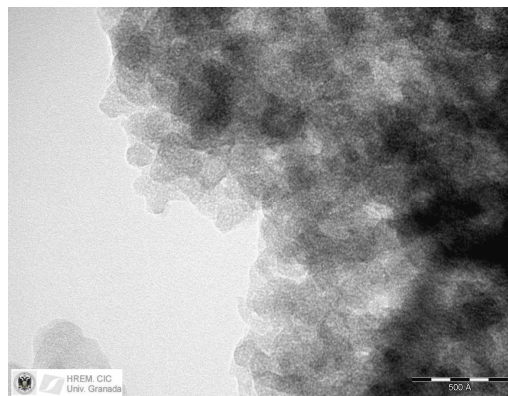
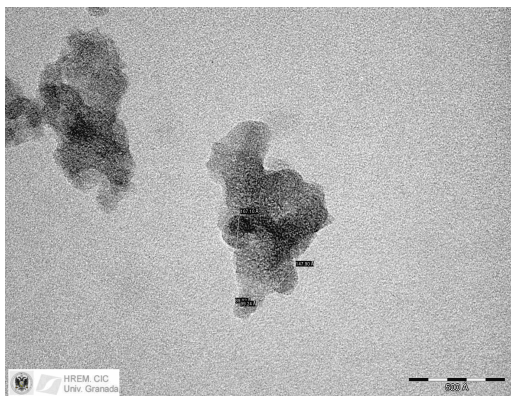
**Tabla 2-5** Muestras activas con CO<sub>2</sub> 840 ° C.

Muestra	Porcentaje de activación (%)	Tiempo de activación (h)
A7	7.3	5
A12	12.7	10
B7.	7.6	4
B12	12	8

### 2.3 Caracterización de aerogeles monolíticos de carbón.

Los aerogeles monolíticos de carbón preparados se han caracterizado mediante diferentes técnicas experimentales con el objeto de conocer sus estructura porosa, área superficial y morfología. El área superficial y porosidad son estudiadas a través de adsorción de gases (Nitrogeno y  $\text{CO}_2$ ) y calorimetría por inmersiones (Benceno y hexano). Se ha hecho un acercamiento a la morfología de los materiales por medio de microscopia de transmisión electrónica TEM.

Las Figura 2-2 y Figura 2-3 son obtenidas por TEM presentan un indicio de la estructura interior de los monolitos desarrollados, donde se evidencia una agregación de partículas (cluster) similares a un coral con tamaños del orden de 8 – 16 nm para el caso de la muestra B y 34 – 65 nm para la muestra A, estos resultados son acordes a los descritos por Pekala et al[18] donde se encuentra que para bajas altas relaciones de catalizador ( $R/C = 50$ ), las partículas han mostrado diámetros de 3-5 nm y son unidos con largos cuellos, dando aerogeles con apariencia fibrosa. Bajo bajas relaciones  $R/C = 200$  las partículas tienen diámetros de 11- 14 nm y son conectadas en forma de collar de perlas. Puesto que las relaciones  $R/C$  implementadas en el desarrollo de estos materiales se encuentran muchos ordenes mayores que las descritas anteriormente siendo de esperar que el tamaño de las partículas primarias sea mayor como se observa en nuestro caso. Estas diferencias estructurales de los aerogeles monolíticos de carbón son generadas por el tipo catalizador utilizado en el sistema.



**Figura 2-2** Imágenes TEM de clúster de muestra B.